

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60658

(P2002-60658A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 55/00	A 4 J 0 3 9
C 0 9 B 55/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-245124(P2000-245124)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

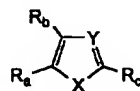
(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 画質、耐水性、及び画像堅牢性に優れたインクジェット用インクを提供する。

【解決手段】 高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなり、下記一般式 (I) または一般式 (II) で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インクである。一般式 (I) において、XはN-R_a、OまたはSを表し、YはC-R_aまたはNを表す。R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、R_cとR_dおよびR_dとR_eはそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。

【化1】



一般式 (I)

原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、R_cとR_d、R_dとR_eおよびR_aとR_eはそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。

【化2】



一般式 (II)

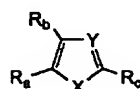
一般式 (II) において、XはN-R_a、OまたはSを表し、R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素

【特許請求の範囲】

【請求項1】高沸点溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなり、下記一般式(I)で表される化合物を含有する事を特徴とするインクジェット用インク。

一般式(I)

【化1】



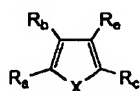
一般式(I)

(一般式(I)において、XはN-R_a、OまたはSを表し、YはC-R_aまたはNを表す。R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、R_cとR_d、R_dとR_eはそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

【請求項2】一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(II)で表される化合物である請求項1に記載のインクジェット用インク。

一般式(II)

【化2】



一般式(II)

(一般式(II)において、XはN-R_a、OまたはSを表し、R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、R_cとR_d、R_dとR_eはそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

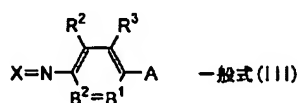
【請求項3】染料分散物における分散粒子の体積平均粒子サイズが5~100nmである請求項1または2に記載のインクジェット用インク。

【請求項4】前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物が、実質的に油性染料と同一粒子に含有される請求項1~3のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項5】前記油性染料が、下記一般式(III)で表される請求項1~4のいずれかに記載のインクジェット用インク。

一般式(III)

【化3】



一般式(III)

(一般式(III)において、Xはカラー写真カプラーの残基を表し、Aは-NR⁴R⁵又はヒドロキシ基を表し、

R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。B¹は=C(R⁶)-又は=N-を表わし、B²は-C(R⁷)-又は-N-を表し、R²、R³、R⁶及びR⁷は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表し、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²とR³、R²とR⁴、R³とR⁴、R⁵とR⁶及びR⁶とR⁷は互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載のインクジェット用インクを用い、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画質、耐水性、及び画像堅牢性に優れたインクジェット用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット用インクは油性、水性、固体状インクが知られているが、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。しかしながら、多くの水性インクは分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため透明性、色濃度が高いという利点を有するものの、耐水性が悪くいわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じ、著しい印字品質の低下や、更に耐光性が著しく悪いという欠点を有していた。

【0003】上記欠点を改良するために顔料や分散染料を用いた水性インクが種々提案されている。例えば特開昭56-157468号公報、特開平4-18468号公報、特開平10-110126号公報、特開平10-195355号公報に記載されている。これらの方法によって耐水性は改良されるものの完全ではなく、特に顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ること、分散物の保存安定性に欠けるため吐出時の目詰まりを起こしやすいなどの欠点を有していた。

【0004】また、特開昭58-45272号公報では、ウレタンポリマーラテックス粒子に染料を内包させる方法が提案されているが、所望の濃度に染料を内包すると、分散安定性に優れた着色粒子が得にくいという欠点を有していた。更に、特開平10-279873号公

報には、アクリル系ポリマーと油性染料を有機溶媒に溶かし、分散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る方法が開示されているが、記録画像品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や連続記録における安定性に問題があった。

【0005】一方、特公平5-76977号公報には、有機溶媒に油性染料を溶解し分散せしめたインク組成物が開示されているが、ここで規定された有機溶媒は一般に油性染料との相溶性が不十分なために記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出しノズルの目詰まりの原因となる事が明らかになった。また、開示されている油性染料は、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、得られる画像の保存安定性についても十分ではなかった。保存安定性を改良するために特開平1-170674号公報には、紫外線吸収剤及び／又は酸化防止剤を含有したインクジェット用記録液が開示されているが、得られる画像の品質の点で十分とは言えなかった。染料の析出を防ぎ、吐出安定性を確保し、更に高い記録画像品質を得るためには、着色粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必要であるが、このような条件では画像安定性を更に改良することが望まれていた。

【0006】

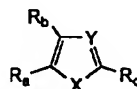
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、画質、耐水性、及び画像堅牢性に優れたインクジェット用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決する為の手段】前記課題を解決する為の手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 高沸点溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなり、下記一般式(I)で表される化合物を含有する事の特徴とするインクジェット用インクである。

【化4】

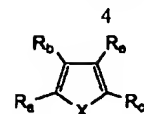


一般式 (I)

(一般式(I)において、XはN-R_d、OまたはSを表し、YはC-R_cまたはNを表す。R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、R_cとR_dおよびR_dとR_eはそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

<2> 一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(II)で表される化合物である<1>に記載のインクジェット用インクである。

【化5】



一般式 (II)

(一般式(II)において、XはN-R_d、OまたはSを表し、R_a、R_b、R_c、R_d及びR_eはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、R_aとR_b、R_bとR_c、とR_c、R_cとR_dおよびR_dとR_eはそれぞれ互いに連結して縮合環を形成していても良い。)

<3> 染料分散物における分散粒子の体積平均粒子サイズが5~100nmである前記<1>または<2>に記載のインクジェット用インクである。

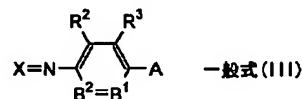
<4> 前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物が、実質的に油性染料と同一粒子に含有される前記<1>~<3>のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

<5> 前記油性染料が、下記一般式(III)で表される前記<1>~<4>のいずれかに記載のインクジェット用インクである。

一般式(III)

【0008】

【化6】



一般式 (III)

【0009】(一般式(III)において、Xはカラー写真カプラーの残基を表し、Aは-NR¹R²又はヒドロキシ基を表し、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。B¹は=C(R⁶)-又は=N-を表わし、B²は-C(R⁷)-又は=N=を表し、R³、R⁴、R⁵及びR⁷は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表し、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹及びR³¹は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶及びR⁶とR⁷は互いに結合して環を形成していてもよい。)

<6> 前記<1>~<5>のいずれかに記載のインクジェット用インクを用い、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

50 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0011】（インクジェット用インク）本発明のインクジェット用インクは、高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなり、前記一般式（I）または一般式（II）で表される化合物を含有する。本発明のインクジェット用インクは、油性染料と高沸点有機溶媒が水性媒体中に微粒子状の油滴（以下、「分散粒子」と呼ぶ。）として分散された、いわゆる乳化分散物状態になっているものである。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて界面活性剤、湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。本発明に用いられる油性染料の水に対する溶解度は特に限定しない。

【0012】＜一般式（I）または一般式（II）で表される化合物＞前記一般式（I）で表される化合物について説明する。R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数1から30の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数3から20のシリルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコシカルボニルオキシ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコシカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、メルカプト基、炭素数1から30の置換もし

くは無置換のアルキルチオ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、ホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコシカルボニル基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル基、イミド基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基を表わす。上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0013】この中でより好ましい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1から30の直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコシカルボニルオキシ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは

無置換のアミノカルボニルアミノ、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、メルカプト基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバ*

*モイル基、イミド基、が挙げられる。

【0014】 R_a と R_b 、 R_b と R_c 、 R_c と R_d および R_a と R_d はそれぞれ互いに連結して縮合環を形成していても良い。これらにより形成される環は3から10員環の炭素環または複素環が好ましく、5員か6員の炭素環または複素環であることが更に好ましい。また縮合環を形成した場合には縮合環部分に置換基を有していても良く、置換基は前述したものと同義である。

【0015】一般式(II)中の R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e は一般式(I)中の R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e と同様である。

【0016】前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物は、新実験化学講座第14巻、有機化合物の合成と反応[IV](日本化学会編、丸善、1978年)の1879~2002頁、および2191~2253頁に記載の方法などにより合成できる。

【0017】前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

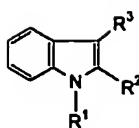
【0018】

【化7】

	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
A-1		CH ₃	H	H	CH ₃
A-2	-CH ₂ CH ₂ CN		H	H	
A-3		CH ₃	H	H	CH ₃
A-4			H	H	
A-5			H	H	CH ₃
A-6	C ₂ H ₅		H	H	H
A-7			C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
A-8	H		CH ₃	CH ₃	

[0019]

* * [化8]

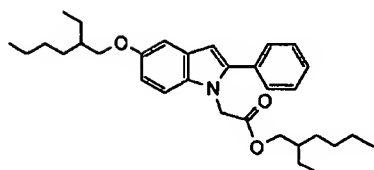


	R ¹	R ²	R ³
A-9	$-\text{CH}_2\text{CNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	CH ₃	H
A-10	$-(n)\text{C}_8\text{H}_{17}$		H
A-11	H	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
A-12	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2(n)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
A-13	H	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$
A-14		H	$-\text{COH}$
A-15	$-\text{CH}_2\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$	CH ₃	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$

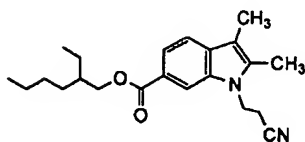
[0020]

[化9]

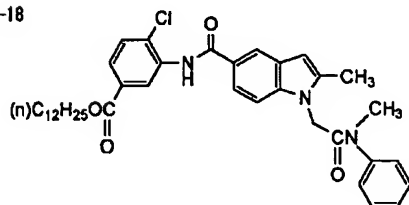
A-16



A-17



A-18



[0021]

[化10]

30

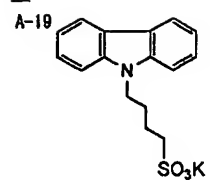
40

(7)

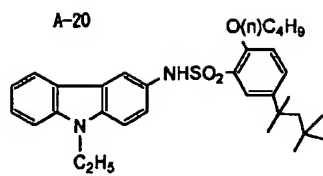
特開2002-60658

12

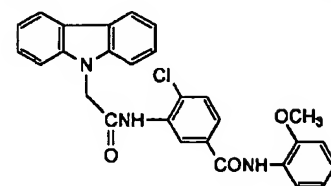
11



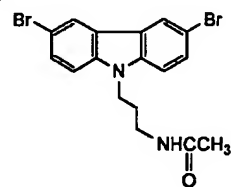
A-20



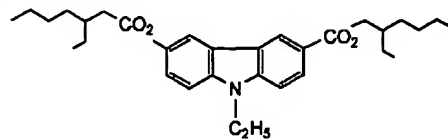
A-21



A-22



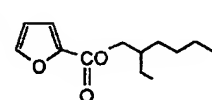
A-23



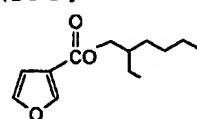
[0022]

* * [化11]

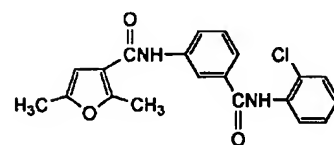
B-1



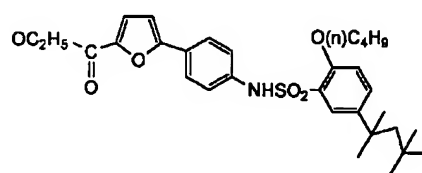
B-2



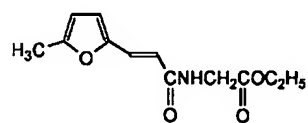
B-3



B-4



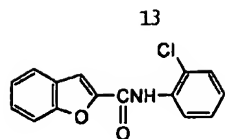
B-5



[0023]

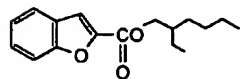
[化12]

B-6

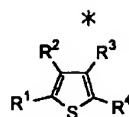
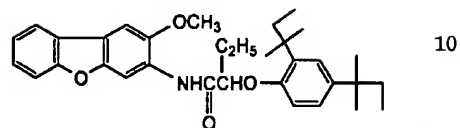


* [0024]
[化13]

B-7



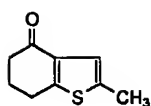
B-8



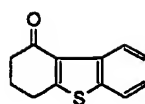
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
C-1		H	H	H
C-2		H	H	CH ₃
C-3		H	H	Cl
C-4		CH ₃	H	
C-5	H		H	H
C-6		CH ₃		
C-7		H	H	CH ₃
C-8		H	H	H

[0025]

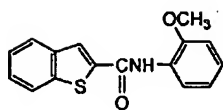
[化14]

15
C-9

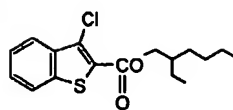
C-10



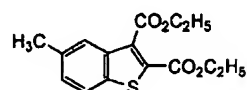
C-11



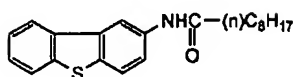
C-12



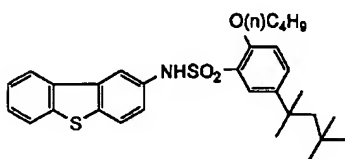
C-13



C-14

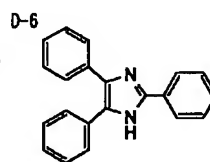
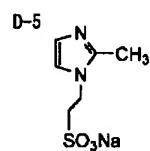
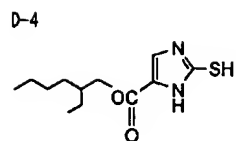
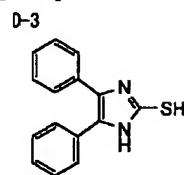
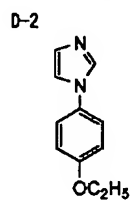
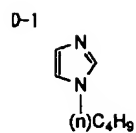


C-15



[0026]

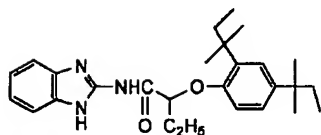
* * 【化15】



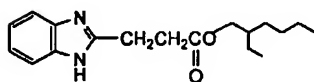
[0027]

【化16】

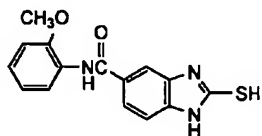
D-7



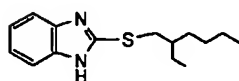
D-8



D-9



D-10



[0028]

【化17】

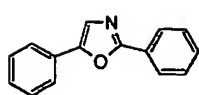
40

50

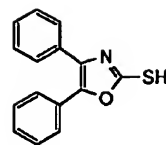
17

18

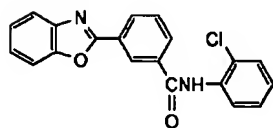
E-1



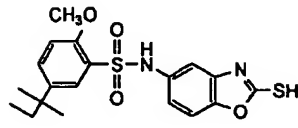
E-2



E-3



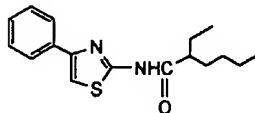
E-4



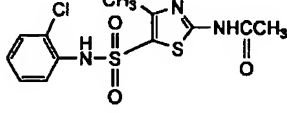
【0029】

* * 【化18】

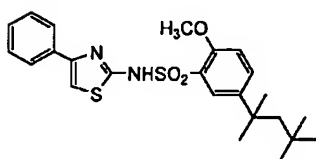
F-1



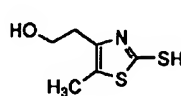
F-2



F-3



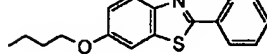
F-4



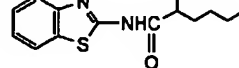
【0030】

※ ※ 【化19】

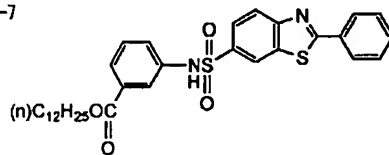
F-5



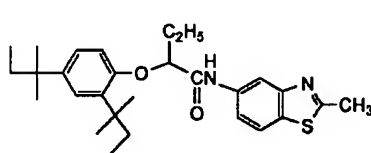
F-6



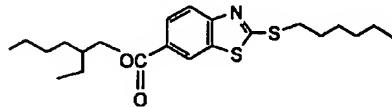
F-7



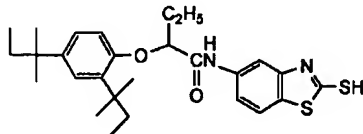
F-8



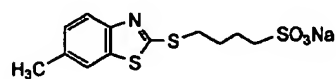
F-9



F-10



F-11



【0031】前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物の含有量は、前記油性染料に対し、10～500モル%、好ましくは10～200モル%である。また、前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物は2種以上含まれていても良い。

【0032】前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物は、油性染料と同様に高沸点溶媒中に存在しても、水性媒体中に存在していても良く、更に高沸点溶媒中と水性媒体中の両方に存在していても良い。また、前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物は、油性染料と同様に高沸点溶媒中に存在していることがより好ましく、そのためには前記一般式(I)または一般式(II)で表される化合物は、疎水性が高く、高沸点有機溶媒への溶解度が高いことが好ましい。

【0033】＜油性染料＞本発明に用いられる油性染料は、特に制限されることなく、従来公知の油性染料を使用することができる。イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0034】マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料；例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0035】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げること

ができる。

【0036】前記の各油性染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ビリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

10 【0037】以下に限定されるものではないが、油性染料の好ましい具体例としては、C. I. ソルベント・ブラック3, 7, 27, 29及び34；C. I. ソルベント・イエロー14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93及び162；C. I. ソルベント・レッド1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132及び218；C. I. ソルベント・バイオレット3；C. I. ソルベント・ブルー2, 11, 25, 35及び70；C. I. ソルベント・グリーン3及び7；並びにC. I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。これらの中でも特に好ましいものは、Nubian Black PC-0850, Oil Black HBB, Oil Yellow 129, Oil Yellow 105, Oil Pink 312, Oil Red 5B, Oil Sarcet 308, Vali Fast Blue 2606, Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow 075, Neopen Mazenta SE1378, Neopen Blue 808, Neopen BlueFF4012, Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)等である。

30 【0038】また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例としては、C. I. ディスパーズイエロー5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184；1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237；C. I. ディスパーズオレンジ13, 29, 31；1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163；C. I. ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362；C. I. ディスパーズバイオレット33；C. I. ディスパーズブルー56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165；1, 165；2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368；C. I. ディスパーズグリーン6；1及び9；等が挙げられる。

【0039】中でも前記油性染料は、前記一般式(II I)で表される化合物であることが好ましい。前記一般式(III)において、Xはカラー写真カプラーの残基を表し、Aは $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。Aは $-NR^4R^5$ であることが好ましい。前記 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数が1~18のアルキル基又は炭素原子数が1~18の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0040】前記一般式(III)において B^1 は $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表わし、 B^2 は $-C(R^7)-$ 又は $-N=$ を表す。 B^1 、 B^2 が同時に $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^6)-$ 、 B^2 が $-C(R^7)-$ となる場合がより好ましい。この場合一般式(III)において、 R^1 、 R^2 、 R^6 及び R^7 は、各々独立に、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であって、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。

【0041】前記 R^2 及び R^7 は、各々独立に、上記のうち水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{11}$ 、 $-NR^{15}CONR^{17}R^{18}$ 、 $-NR^{22}CO_2R^{26}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{15}CONR^{17}R^{18}$ 又は $-NR^{28}COR^{29}$ であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数1~10の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0042】 R^1 及び R^6 は、各々独立に、上記のうち水素原子、ハロゲン原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0043】前記一般式(III)において R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 及び R^6 と R^7 は互いに結合

して環を形成することができる。環を形成する組み合わせは R^1 と R^4 、 R^1 と R^5 又は R^5 と R^6 であることが好ましい。前記 R^2 と R^3 、又は R^6 と R^7 が互いに結合して形成する環は、5員環又は6員環であることが好ましい。環は芳香族環(例、ベンゼン環)又は不飽和複素環(例、ビリジジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環)であることが好ましい。前記 R^3 と R^4 、又は R^5 と R^6 が互いに結合して形成する環は、5員環又は6員環であることが好ましい。環の例にはテトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が含まれる。前記 R^4 と R^5 が、互いに結合して形成する環は5員環又は6員環であることが好ましい。環の例にはピロリジン環、ピベリジン環及びモルホリン環が含まれる。

【0044】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。前記アルキル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキル基の炭素原子数は1~20であることが好ましく、1~18であることがより好ましい。前記置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。前記アルケニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は2~20であることが好ましく、2~18であることがより好ましい。前記置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。前記アルキニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は2~20であることが好ましく、2~18であることがさらに好ましい。前記置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。

【0045】前記アラルキル基及び置換アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分は下記アリール基と同様である。前記置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基及び置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が含まれる。 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} 及び R^{120} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。前記置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0046】本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。前記置換アリール基のアリール部分は、

上記アリール基と同様である。前記置換アリール基の置換基の例にはハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が含まれる。 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{128} 、 R^{129} 及び R^{130} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。

【0047】本明細書において、複素環基は、5員もしくは6員の飽和又は不飽和複素環を含むことが好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例には、B、N、O、S、Se及びTeが含まれる。ヘテロ原子としてはN、O及びSが好ましい。複素環は、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）ことが好ましい。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1、3-ジオキソラン環及び1,3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ビリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が含まれる。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が含まれる。 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} 及び R^{140} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。

【0048】前記一般式(III)において、Xで表されるカブラーは以下のカブラーが好ましい。

イエローカブラー:米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国特許3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許249,473A号、同502,424A号の式(I)、(II)で表わされるカブラー、同513,496A号の式(1)、(2)で表わされるカブラー(特に18頁のY-28)、同568,037A号のクレーム1の式(I)で表わされるカブラー、米国特許5,066,576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカブラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表わされるカブラー、欧州特許498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカブラー(特に18頁のD-35)、同447,969A1号の4頁の式(V)で表わされるカブラー(特に、Y-1(17頁)、Y-54(41頁))、米国特許4,476,219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカブラー(特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19))。

【0049】マゼンタカブラー:米国特許4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許73,636号、米国特許3,061,432

号、同3,725,067号、リサーチ・ディスクローチャーNo. 24220(1984年6月)、同No.24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開W088/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下))、欧州特許456,257号の〔A-4〕-63(134頁)、〔A-4〕-73,-75(139頁)、同486,965号のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)、同571,959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、米国特許3,061,432号、同3,725,067号。

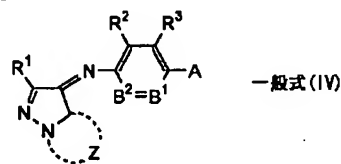
【0050】シアンカブラー:米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁);特開平4-43345のC-7,10(35頁)、34,35(37頁)、(I-1)、(I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカブラー。

【0051】その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)、EP355,660A(4頁、5頁、45頁、47頁)記載のカブラーも有用である。

【0052】また、マゼンタ染料としては、下記一般式(IV)で表わされる化合物は特に好ましく用いられる。

一般式(IV)

【0053】
【化20】



一般式(IV)

【0054】前記一般式(IV)において、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であって、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。また、 R^2 、 R^3 、A、 B^1 及び B^2 は、それぞれ前記一般式(II I)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。

【0055】前記一般式(IV)において、Zは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、 $-OR^{32}$ 、 $-SR^{33}$ 、 $-CO_2R^{34}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NR^{36}R^{37}$ 、 $-CONR^{38}R^{39}$ 、 $-SO_2R^{40}$ 、 $-SO_2NR^{41}R^{42}$ 、 $-NR^{43}CONR^{44}R^{45}$ 、 $-NR^{46}CO_2R^{47}$ 、 $-COR^{48}$

、 $-NR^{10}COR^{11}$ 又は $-NR^{10}SO_2R^{11}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成してもよい。ここで R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基である。

【0056】前記一般式(IV)で表される化合物のうち、Aが $-NR^4R^5$ であるものはより好ましい。

【0057】次に、前記一般式(IV)で表される化合物について更に詳しく説明する。前記 R^1 は、前述のうち水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-NR^{13}R^{16}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 又は $-NR^{13}R^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、又は置換ジアルキルアミノ基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数6~10の置換アリール基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基又は炭素原子数1~6の置換アルキル基であることが最も好ましい。

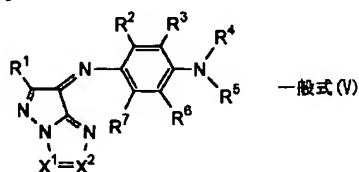
【0058】前記Zは、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、5員の含窒素複素環の例には、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環が含まれる。

【0059】また、前記一般式(IV)で表される化合物のうち、特に下記一般式(V)で表される油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

一般式(V)

【0060】

【化21】



【0061】前記一般式(V)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式(III)と同義である。また、前記一般式(V)において、 X^1 及び X^2 は、各々独立に、 $-C(R^8)=$ 又は $-N=$ を表し、 R^8 は水素原子、脂肪族基、芳香族基を表し、 X^1 及び X^2 の一方は必ず $-N=$ であり、また X^1 と X^2 が同時に $-N=$ となることはない。

【0062】このとき、前記 R^8 は水素原子、アルキル 50

基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~150の置換アルキル基、炭素数1~150の置換アリール基であることがより好ましく、炭素数1~100の置換アルキル基、炭素数1~100の置換アリール基であることが最も好ましい。

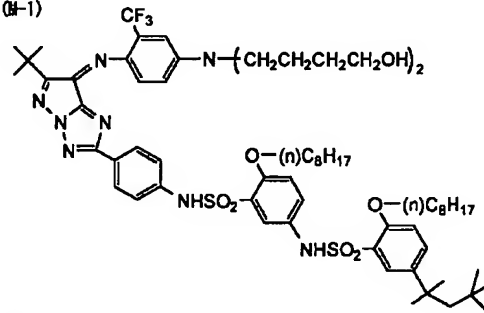
【0063】前記一般式(V)において、より好ましくは X^1 が $-N=$ であり、 X^2 が $-C(R^8)=$ となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物である。

【0064】以下に、前記一般式(IV)で表されるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例(M-1)~(M-16)を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

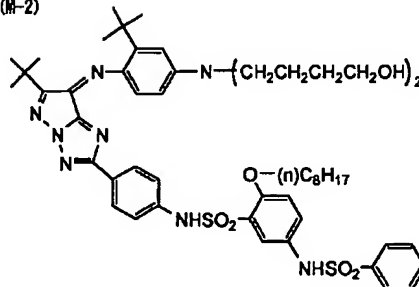
【0065】

【化22】

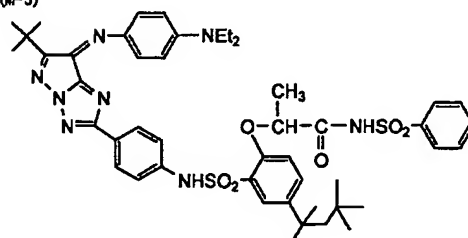
(M-1)



(M-2)



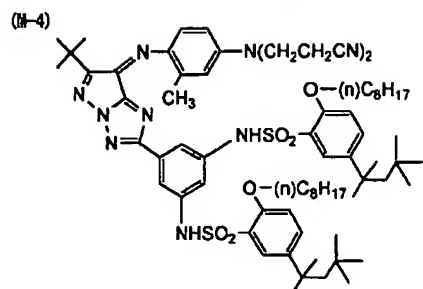
(M-3)



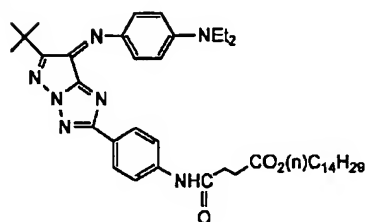
【0066】

【化23】

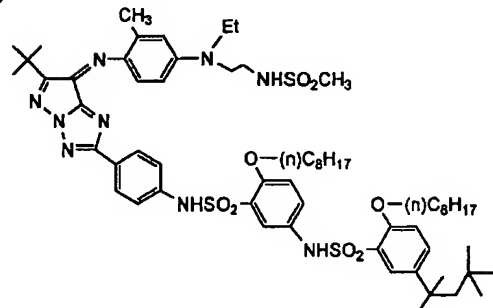
27



(M-5)



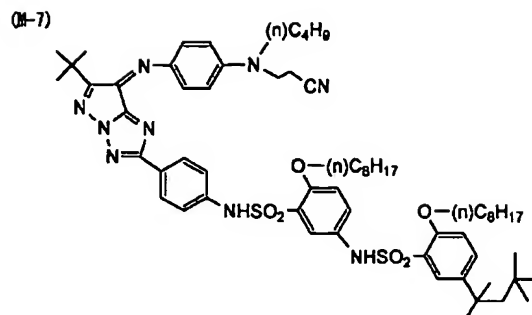
(M-6)



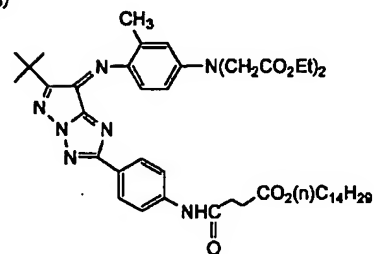
[0067]

[化24]

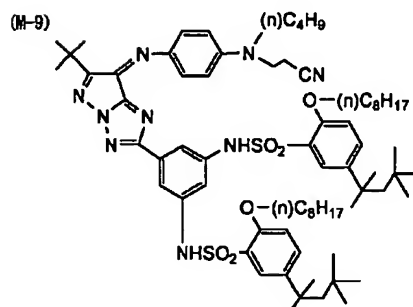
28



10 (M-8)



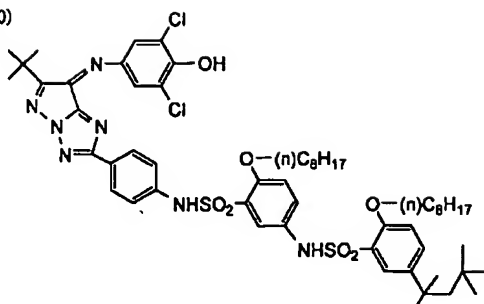
20



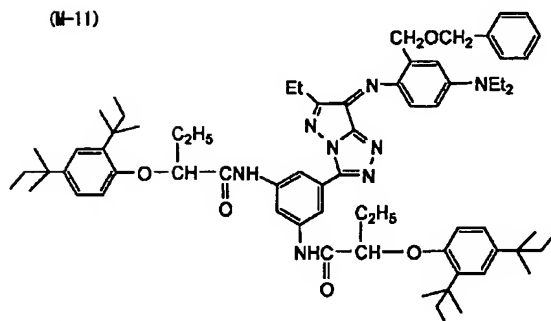
[0068]

30 [化25]

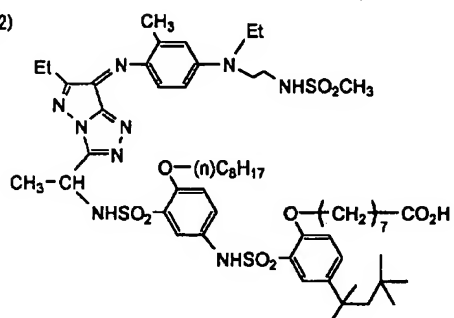
(M-10)



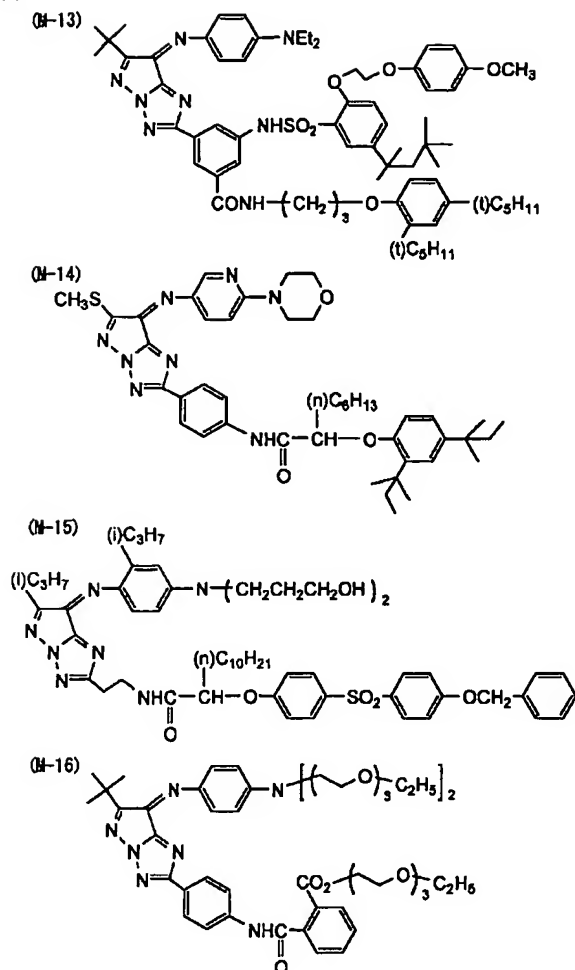
(M-11)



(M-12)



31



【0070】本発明の化合物例は、更に特願平11-365189号に記載されているが、これらに限定されるものではない。

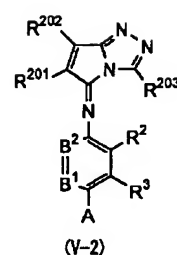
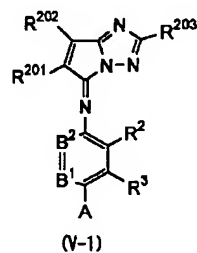
【0071】前記一般式(IV)で表される染料は、例えば特開平4-126772号公報、特公平7-94180号公報及び特願平11-365187号公報に記載された方法を参考にして合成することができる。

【0072】また、シアン染料としては、下記一般式(V-1)～(V-4)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は特に好ましく用いられる。

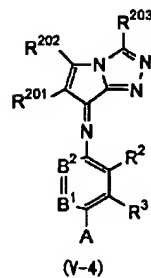
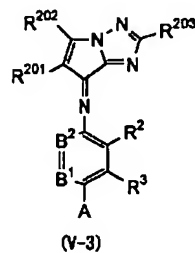
【0073】

【化27】

30



40



【0074】前記一般式(V-1)～(V-4)において、A、R²、R³、B¹及びB²は前記一般式(III)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。前記一般式(V-1)～(V-4)において、R²⁰¹、R²⁰²及

び R^{201} は、各々独立に、前記一般式(IV)における R^1 と同義である。 R^{201} と R^{202} は互いに結合して、環構造を形成してもよい。

【0075】更に、前記一般式(V-1)～(V-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の R^{201} がハメット置換基定数 σ 、値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物の R^{201} および R^{202} のハメット置換基定数 σ 、値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

【0076】色相について更に詳しく説明する。前記一般式(V-1)～(V-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 及び R^1 、 R^2 、 A 、 B^1 、 B^2 の選択のしかたにより、さまざまな色相を持つことができる。該ピロロトリアゾールアゾメチン化合物は R^{201} が電子吸引性の置換基であると、そうでないものと比較して吸収波形がシャープとなり、好ましい。そして電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。この点から R^{201} はアルキル基やアリール基であるよりもハメット置換定数 σ 、値が0.30以上の電子吸引性基であることが好ましい。更にはハメット置換定数 σ 、値が0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が最も好ましい。

【0077】前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物はマゼンタ染料としてよりも、シアン染料として用いる方が好ましい。尚、前記一般式(V-1)及び(V-2)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物はマゼンタ染料として用いることができる。本発明の染料をシアン染料とするためには R^{201} 及び R^{202} のハメット置換基定数 σ 、値の和が0.70以上であることが好ましい。この σ 、値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン染料としては短波長であって、人間の目には青色に見え、好ましくない。その中でも R^{202} のハメット置換基定数 σ 、値が0.30以上のものが好ましい。 R^{201} 、 R^{202} のハメット置換基定数 σ 、値の和は2.0以下が好ましい。

【0078】ハメット置換基定数 σ 、値が0.30以上の電子吸引性基としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の σ 、値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、および複素環を挙げることができる。更に詳しくはアシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル)、アシルオキシ基(例えば、アセトキ

シ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル、ヘプタフロロプロピル)ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ 、値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル)、複素環基(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル)を挙げることができる。

【0079】ハメット σ 、値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。ハメット置換基定数 σ 、値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基(0.66)、ニトロ基(0.78)、メタンスルホニル基(0.72)を例として挙げることができる。

【0080】前記 R^{201} 及び R^{202} の σ 、値の和が0.70以上の組み合わせとしては、 R^{201} がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれ、 R^{202} がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、

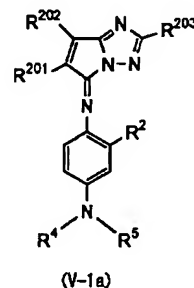
シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれる組み合わせが好ましい。

【0081】本発明で用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造は、下記一般式(V-1a)で表される構造であって; R¹が、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4の置換アルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、炭素数1~5のアシルアミノ基、炭素数1~5のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素数1~5のアルコキシカルボニルアミノ基であり; R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素原子、炭素数1~18のアルキル基又は炭素数1~18の置換アルキル基であり; R²⁰¹及びR²⁰²は、各々独立に、ハメット置換基定数σ₀値が0.30以上の電子吸引性基であり、R²⁰³は炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18の置換アルキル基、炭素数6~20の置換又は無置換のアリール基である。そして、シアノ染料として用いる時は上記のもののなかでもR²⁰¹とR²⁰²のハメット置換基定数σ₀値の和が0.70以上のものが好ましく、更にはσ₀値の和が1.00以上のものが好ましい。本発明のピロロトリアゾールアゾメチン化合物の最も好ましいものは下記一般式(V-1a)で表される構造であって; R²が水素原子又はメチル基であり; R⁴及びR⁵は、各々独立に、炭素数1~5のアルキル基であり; R²⁰¹がシアノ基であ

り; R²⁰²がアルコキシカルボニル基であり; R²⁰³がアリール基であるものである。

【0082】

【化28】



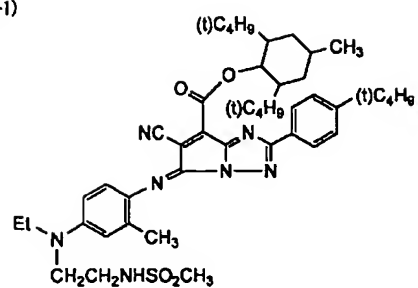
【0083】ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数については特願平11-365188号公報に説明があり、本発明のσ₀値、σ₀値もその中で定めるものと同一である。

【0084】以下に、本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の具体例(Cy-1)~(Cy-9)をあげるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

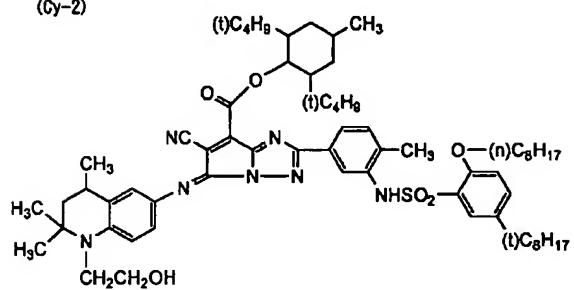
【0085】

【化29】

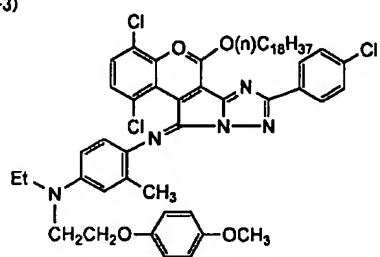
(Cy-1)



(Cy-2)



(Cy-3)

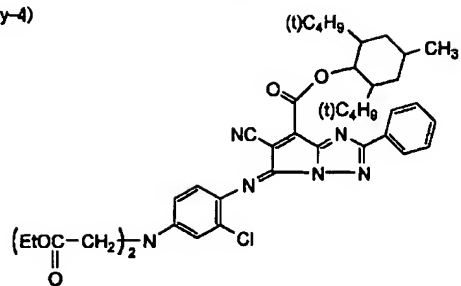


[0086]

[化30]

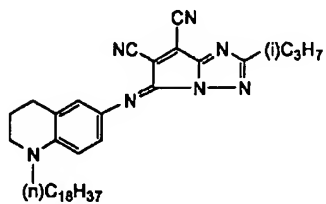
(Cy-4)

39

* [0087]
[化31]

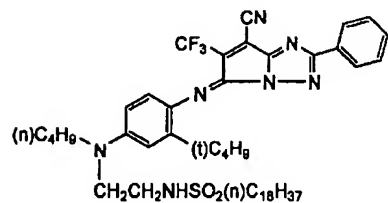
(Cy-5)

10



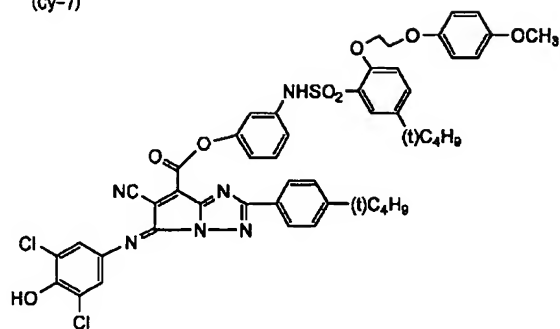
(Cy-6)

20

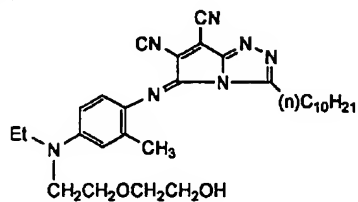


*

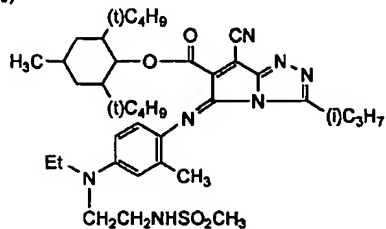
(Cy-7)



(Cy-8)



(Cy-9)



【0088】上記化合物例は、特願平11-36518号公報に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0089】前記一般式(v-1)～(v-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料は特開平5-177959号、同9-292679号、同10-62926号及び特願平11-365188号公報に記載の方法を参考に合成することができる。

【0090】本発明に使用される油性染料の含有量は、インクに対し0.05～50重量%、好ましくは0.1～10重量%である。

【0091】＜高沸点有機溶媒＞本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上が好ましく、より好ましくは170℃以上である。本発明に用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジシクロペンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリアルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブチルエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリアルラクトート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィン類）、トリメチン酸エステル類（例えば、トリメチン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニル)スルホン）、カルボン酸類（例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2-(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸）などが

挙げられる。これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0092】本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第309,311A号、同第310,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0093】本発明で使用する高沸点有機溶媒の総量の前記油性染料に対する重量比の上限は、0.01～10倍量が好ましく、0.05～5倍量がより好ましい。

【0094】＜その他の成分等＞本発明においては、乳化性の観点から、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点約160℃以下（通常、約30℃以上）の有機溶媒であり、例えば、エステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール）、

ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0095】乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微小油滴（前記分散粒子）を形成することにより行われる。前記油相の微小油滴（前記分散粒子）の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0096】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防霉剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0097】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNO LS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクローチャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0098】本発明では、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。更に、染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸、エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、オレフィン、スチレン、

ビニルエーテル、アクリロニトリルの誘導体の重合によってえられる化合物等を使用することもできる。これらのポリマーは、SO₂、COO、を含有していることが望ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の0.1～20重量%以下で使用されることが好ましく、0.1～10重量%で使用されることが更に好ましい。

【0099】前記乳化分散により、前記油性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが好ましく、具体的には、体積平均粒子サイズで5～100nmの範囲であることが好ましく、1～50nmの範囲であることが最も好ましい。体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）119ページに記載がある。前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の染料濃度が0.1～1重量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

【0100】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクジェット用インクにした時にインク1μl中において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0101】これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることが出来る。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でも良い。前記分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0102】前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用

いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーが特に好ましい。

【0103】前記高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等が挙げられる。

【0104】また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)が挙げられる。

【0105】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0106】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0107】本発明のインクジェット用インクは、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適に使用できる。本発明のインクジェット用インクは、上記成分に加え更に必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0108】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用

される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げられる。これらの内、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインクジェット用インク中に10~50重量%含有することが好ましい。

【0109】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10~30重量%添加されれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない範囲で使用するのが好ましい。

【0110】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させるために使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクローチャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0111】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0112】前記防微剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムビリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00重量%使用するのが好ましい。

【0113】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。尚、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、pH6～10が好ましく、pH7～10がより好ましい。

【0114】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。本発明のインクジェット用インクの表面張力は、 $2 \sim 6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ が好ましい。更に好ましくは $2.5 \sim 4.5 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ である。

【0115】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等が挙げられる。

【0116】前記粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補) -

材料の開発動向・展望調査」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。本発明のインクジェット用インクの粘度は、 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、更には $2 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調整するのが好ましい。

【0117】これらの各種添加剤は、疎水染料の乳化後、乳化分散物に添加するのが一般的であるが、乳化分散時に油相又は水相に添加していわゆる共乳化してもよい。

【0118】本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。

【0119】(インクジェット記録方法)本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。尚、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0120】<受像材料>前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0121】本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0122】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学バルブ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械バルブ、DIP等の古紙バルブ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。また、これらの他に、合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよい。前記支持体の厚みとしては、10～250 μm 程度であり、その坪量としては、10～250 g/m^2 が好ましい。

【0123】前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。更に、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0124】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0125】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0126】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。これらの中でも、特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0127】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの他に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0128】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-2351

34号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0129】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1~15重量%が好ましく、特に3~10重量%であることが好ましい。

【0130】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0131】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0132】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。尚、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。前記受像層の厚みとしては、10~50μmが好ましく、20~40μmがより好ましい。

【0133】前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0134】前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カル

シウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0135】前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0136】前記バックコート層に含有されるその他の添加剤としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0137】前記受像材料の構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0138】本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス

方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。尚、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0139】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0140】（実施例1）

〔インクセット101の作製〕染料（M-6）8g、ジオクチルスルホコハク酸5gを、高沸点有機溶媒（s-1）6g、高沸点有機溶媒（s-2）10g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEXINC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7g、及び尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水900mlを加え、KOH10mol/lにてpH=9に調整することにより、表1に従うライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定したところ51nmであった。

【0141】更に使用する染料種、高沸点有機溶剤と各種添加剤の添加量を変更し、表1に示すインクセット101のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作成した。

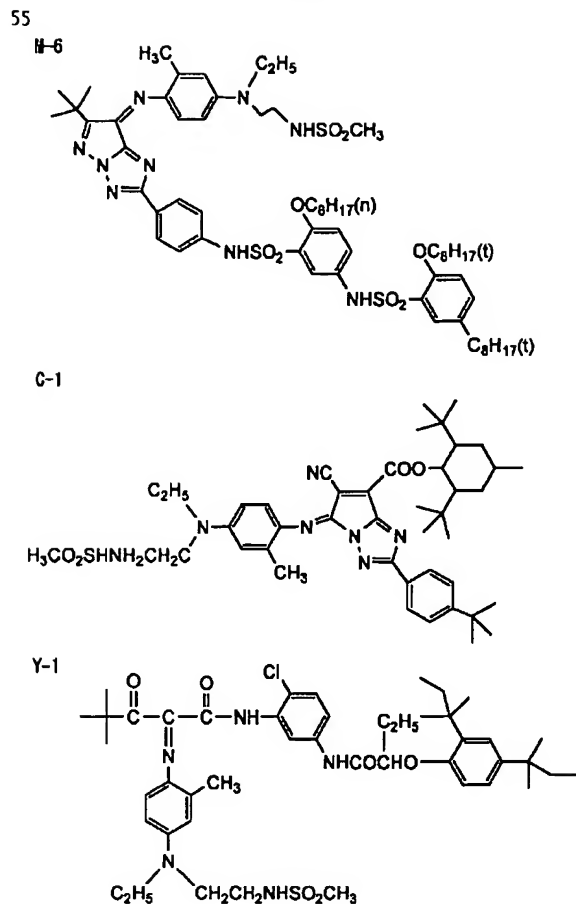
【0142】

【表1】

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	M-6 5.00g/l	M-8 20.0	C-1 9.3	C-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6
高沸点有機溶媒	S-1:3.63 S-2:6.38	14.52 25.52	6.75 11.9	27.0 47.6	19.74 34.7	30.6 53.8
紫外線吸収剤 (UV-1/2/3=1:1:1 混合物)	4.50	14.5	9.05	37.8	26.7	52.4
ジオクチルスル ホコハク酸ナト リウム	6.25	25.0	11.6	46.4	34.0	52.7
ジイソナトリウム	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿素	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
チフミン-465	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
トリジン-47シハ'ソ'	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
トリジン-4	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒子サ イズ	53nm	61	62	65	59	69

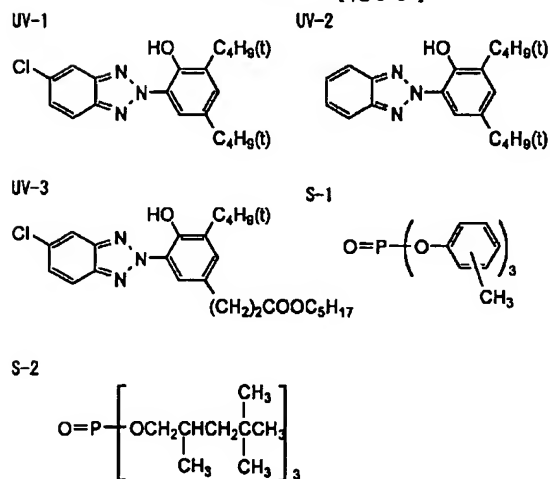
【0143】

【化32】



【0144】

* * 【化33】



【0145】次に、インクセット101の染料を等モル量、表2及び表3に示す染料に変更する、及び／又は本発明の化合物（前記一般式（I）または一般式（II）で表される化合物）を染料と等モル量添加する以外は、同様のインクセットを作製した。更に、乳化時の圧力を変えることにより、体積平均粒子サイズを変更した比較用インクセット118を作製した。尚、水溶性染料を用い

た比較用のインクセットとして表4に従うインクセット119を作製した。

【0146】ここで、本発明の化合物は主として高沸点有機溶媒中に存在している。

【0147】

【表2】

インク セット		ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック	備考
101	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 5.0g/l — 53nm	M-6 20.0 — 51	Cy-1 9.3 — 61	Cy-1 37.2 — 65	Y-1 27.2 — 59	M-6 10.0, Cy-1 18.6, Y-1 13.6 — 69	比較例
102	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 A-4 52nm	M-6 A-4 52	Cy-1 A-4 63	Cy-1 A-4 66	Y-1 A-4 54	M-6, Cy-1, Y-1 A-4 67	本発明
103	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 A-15 51nm	M-6 A-15 51	Cy-1 A-15 64	Cy-1 A-15 67	Y-1 A-15 55	M-6, Cy-1, Y-1 A-15 68	本発明
104	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 B-4 54nm	M-6 B-4 52	Cy-1 B-4 63	Cy-1 B-4 65	Y-1 B-4 55	M-6, Cy-1, Y-1 B-4 66	本発明
105	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 C-4 51nm	M-6 C-4 50	Cy-1 C-4 65	Cy-1 C-4 66	Y-1 C-4 54	M-6, Cy-1, Y-1 C-4 65	本発明
106	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 D-3 52nm	M-6 D-3 50	Cy-1 D-3 65	Cy-1 D-3 64	Y-1 D-3 53	M-6, Cy-1, Y-1 D-3 64	本発明
107	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 D-7 53nm	M-6 D-7 51	Cy-1 D-7 65	Cy-1 D-7 67	Y-1 D-7 55	M-6, Cy-1, Y-1 D-7 65	本発明
108	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	M-6 F-4 54nm	M-6 F-4 50	Cy-1 F-4 65	Cy-1 F-4 66	Y-1 F-4 54	M-6, Cy-1, Y-1 F-4 67	本発明
109	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-1 5.0g/l — 52nm	MM-1 20.0 — 51	CC-1 9.3 — 63	CC-1 37.2 — 65	Y-1 27.2 — 54	MM-1 10.0, CC-1 18.6, Y-1 13.6 — 60	比較例
110	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-1 A-7 53nm	MM-1 A-7 50	CC-1 A-7 65	CC-1 A-7 66	Y-1 A-7 55	MM-1, CC-1, Y-1 A-7 61	本発明

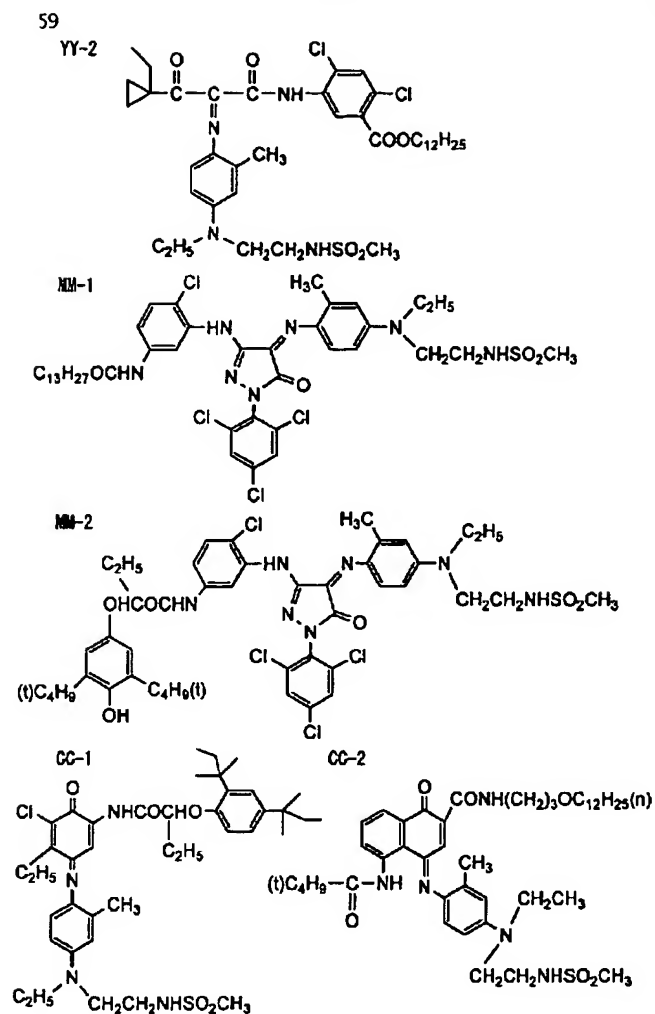
【0148】

* * 【表3】

インク セット		ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック	備考
111	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-1 5.0g/l A-23 53nm	MM-1 20.0 A-23 51	CC-1 9.3 A-23 61	CC-1 37.2 A-23 65	Y-1 27.2 A-23 59	MM-1 10.0, CC-1 18.6, Y-1 13.6 A-23 60	本発明
112	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-1 E-4 52nm	MM-1 E-4 51	CC-1 E-4 64	CC-1 E-4 66	Y-1 E-4 54	MM-1, CC-1, Y-1 E-4 61	本発明
113	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 5.0g/l — 53nm	MM-2 20.0 — 50	CC-2 9.3 — 65	CC-2 37.2 — 65	YY-2 27.2 — 53	MM-2 10.0, CC-2 18.6, YY-2 13.6 — 60	比較例
114	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 A-6 52nm	MM-2 A-6 52	CC-2 A-6 65	CC-2 A-6 66	YY-2 A-6 54	MM-2, CC-2, YY-2 A-6 59	本発明
115	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 C-1 53nm	MM-2 C-1 51	CC-2 C-1 66	CC-2 C-1 65	YY-2 C-1 54	MM-2, CC-2, YY-2 C-1 60	本発明
116	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 D-6 54nm	MM-2 D-6 51	CC-2 D-6 65	CC-2 D-6 66	YY-2 D-6 53	MM-2, CC-2, YY-2 D-6 61	本発明
117	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 F-10 53nm	MM-2 F-10 51	CC-2 F-10 65	CC-2 F-10 66	YY-2 F-10 54	MM-2, CC-2, YY-2 F-10 60	本発明
118	染料 本発明の化合物 体積粒子サイズ	MM-2 — 300nm	M-15 20.0 — 310	Cy-1 — 300	Cy-1 — 300	YY-1 27.2 — 300	M-15 10.0, Cy-1 18.6, YY-1 13.6 — 300	比較例

【0149】

40 【化34】



【0150】

【表4】

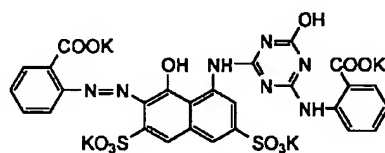
	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	AA-1 7.0g	AA-1 28.0	AA-2 8.75	AA-2 35.0	AA-3 14.7 AA-4 14.0	AA-5 20.0 AA-6 20.0 AA-7 20.0 AA-3 21.0
ジエチレングリコール	150	110	130	200	160	20
尿素	37	46	—	—	—	—
グリセリン	130	130	150	180	150	120
トリエチレングリコール モノエーテル	130	140	130	140	130	—
ジエチレングリコール モノエーテル	—	—	—	—	—	230
2-ヒモリトール	—	—	—	—	—	80
サリチル酸 465	10.5	11.5	11.1	9.8	—	—
サリチル酸 TG	—	—	—	—	9.0	8.5
トリタールアミン	6.9	7.4	6.8	6.7	0.8	17.9
ベンゾトリアゾール	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2	2.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

脱イオン水を加え1リッターとする。

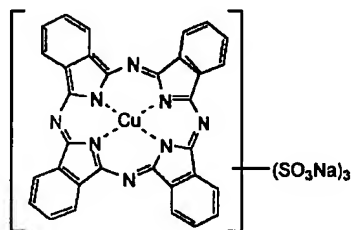
[0151]

* * [化35]

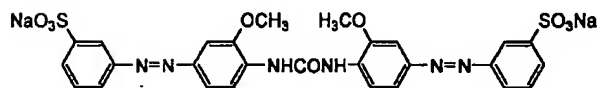
AA-1



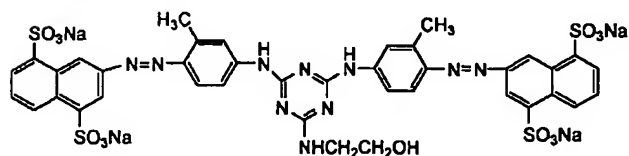
AA-2



AA-3



AA-4



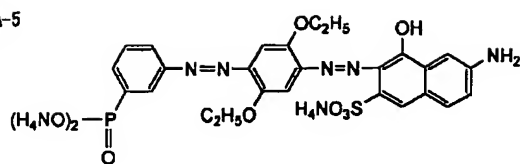
[0152]

[化36]

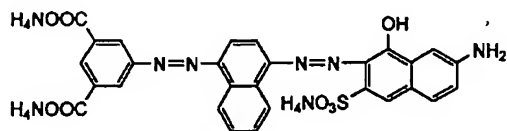
63

64

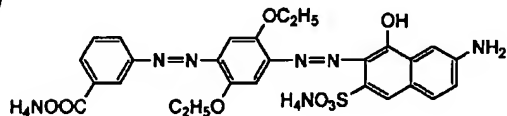
AA-5



AA-6



AA-7



【0153】次に、これらのインクセット101～119をインクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

1) 印刷性能①はカートリッジをプリンターにセットし全ノズルのからのインクの吐出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0154】2) 印刷性能②は、カートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能①と同様の方法により、印字の乱れを評価した。

3) 乾燥性は、印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

4) 細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シア

ン及びブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価①を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価②も行った。

5) 耐水性については、得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを目視にて評価した。

【0155】6) 画像保存性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。暗熱保存性については、80℃15%RHの条件下に14日間、試料を保存する前後での濃度の比率を以下の方法で求め、退色率(%)として表した。退色率=(80℃15%RH14日間放置後の濃度)/印字直後の濃度×100得られた結果を表5及び表6に示す。

【0156】

【表5】

インク セット	印字 性能①	印字 性能②	乾燥性	細線の にじみ①	細線の にじみ②	耐水性	備 考
101	A	A	○	○	○	○	比較例
102	A	A	○	○	○	○	本発明
103	A	A	○	○	○	○	本発明
104	A	A	○	○	○	○	本発明
105	A	A	○	○	○	○	本発明
106	A	A	○	○	○	○	本発明
107	A	A	○	○	○	○	本発明
108	A	B	○	○	○	○	本発明
109	A	B	○	○	○	○	比較例
110	A	B	○	○	○	○	本発明
111	A	B	○	○	○	○	本発明
112	A	B	○	○	○	○	本発明
113	A	B	○	○	○	○	比較例
114	A	B	○	○	○	○	本発明
115	A	B	○	○	○	○	本発明
116	A	B	○	○	○	○	本発明
117	A	B	○	○	○	○	本発明
118	C	C	○	○	○	○	比較例
119	A	A	×	×	×	×	比較例

【0157】

* * 【表6】

インク セット	退色率(%)				備考
	Y	M	C	BK	
101	68.8	50.9	32.8	48.0	比較例
102	89.9	81.1	78.9	82.2	本発明
103	78.9	81.6	81.6	83.1	本発明
104	89.5	80.7	82.8	83.4	本発明
105	88.5	81.3	82.0	82.0	本発明
106	87.4	82.8	81.4	80.8	本発明
107	87.2	82.3	81.4	80.9	本発明
108	86.1	82.0	81.1	81.5	本発明
109	68.6	41.8	28.4	34.9	比較例
110	89.4	75.8	75.1	77.9	本発明
111	88.8	73.8	73.4	76.4	本発明
112	87.8	73.0	72.1	72.4	本発明
113	42.5	41.8	44.2	42.1	比較例
114	81.3	71.2	79.3	77.3	本発明
115	80.0	70.6	78.1	74.9	本発明
116	78.9	70.3	77.1	71.6	本発明
117	77.7	71.4	74.8	70.4	本発明
118	63.9	51.1	40.1	42.2	比較例
119	75.7	65.1	57.4	59.3	比較例

【0158】本発明のインクジェット用インクを用いた場合、優れた印刷性能が得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインクジェット用インクを用いると、細線を出力する際に、滲みがなく、画像堅牢性が向上している。更に、マゼンタ染料としてM-6、シアン染料としてCy-1の構造の化合物を用いた場合、特に顕著な

改良効果が認められた。

【0159】（実施例2）実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0160】

【発明の効果】本発明によれば、画質、耐水性、及び画像堅牢性に優れたインクジェット用インク、及びそれを*

*用いたインクジェット記録方法を提供することができ
る。

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月1日(2000.12.

※【補正方法】変更

1)

【補正内容】

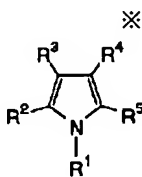
【手続補正1】

【0018】

【補正対象書類名】明細書

【化7】

【補正対象項目名】0018



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
A-1		CH ₃	H	H	CH ₃
A-2	-CH ₂ CH ₂ CN		H	H	
A-3		CH ₃	H	H	CH ₃
A-4			H	H	
A-5			H	H	CH ₃
A-6	C ₂ H ₅		H	H	H
A-7			C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
A-8	H		CH ₃	CH ₃	

【手続補正2】

【補正内容】

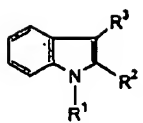
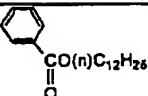

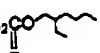
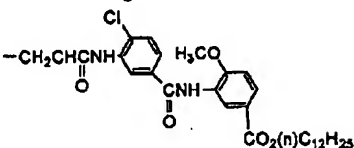

【補正対象書類名】明細書

【0019】

【補正対象項目名】0019

【化8】

【補正方法】変更

			
	R ¹	R ²	R ³
A-9	$-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 	CH ₃	H
A-10	$-(n)\text{C}_8\text{H}_{17}$		H
A-11	H	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-$ 
A-12	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	H	
A-13	H	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$
A-14		H	$-\text{COH}$
A-15	$-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$	CH ₃	$-\text{CO}(n)\text{C}_4\text{H}_9$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正内容】

【0142】

【表1】

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	M-6 5.00g/l	M-6 20.0	Cy-1 9.3	Cy-1 37.2	Y-1 27.2	M-6 10.0 C-1 18.6 Y-1 13.6
高沸点有機溶媒	S-1:3.63 S-2:6.38	14.52 25.52	6.75 11.9	27.0 47.6	19.74 34.7	30.6 53.8
紫外線吸収剤 (UV-1/2/3=1:1:1 混合物)	4.50	14.5	9.05	37.8	28.7	52.4
シオクチルスル ホコハク酸ナト リウム	6.25	25.0	11.6	46.4	34.0	52.7
ジエチルグリコール	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0	110.0
尿素	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
フェニル 465	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
トリメチルアミン トリメチル	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075	7.5 0.075
Proxel XL2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒子サイズ	51nm	53	62	65	59	70

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

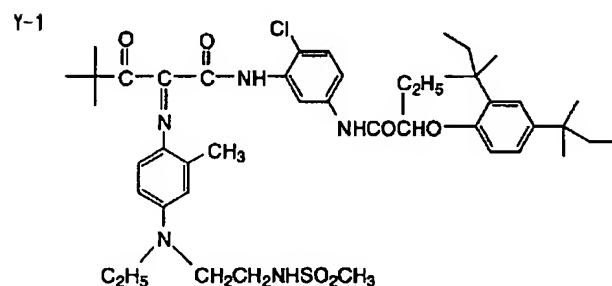
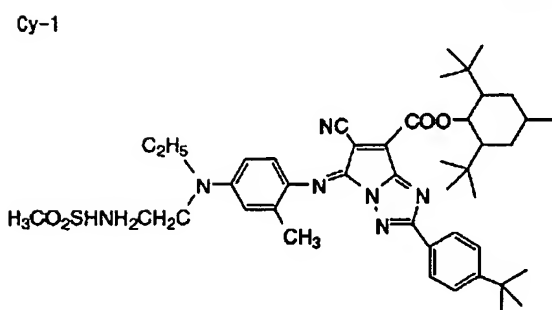
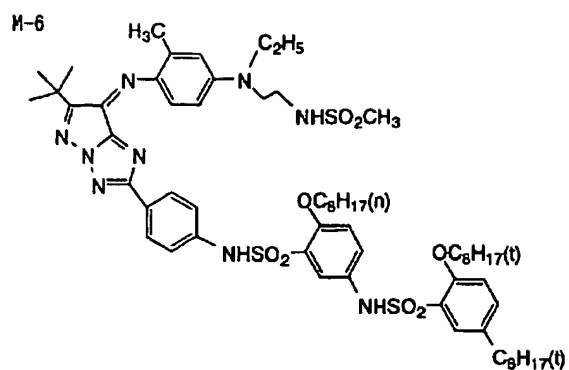
【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正内容】

【0143】

【化32】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01 FC02
 2H086 BA52 BA56 BA59 BA60
 4J039 BC02 BC03 BC05 BC20 BC31
 BC33 BC36 BC44 BC50 BC51
 BC52 BC53 BC54 BC55 BC65
 BC68 BC69 BC72 BC73 BC74
 BC75 BC76 BC79 BD02 BE07
 BE12 CA06 EA38 EA42 EA43
 GA24